



| |
|-------------------|
| REC'D 17 DEC 2004 |
| WIPO |
| PCT |

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 18 OCT. 2004

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Pour le Directeur-général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine Planche'.

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY

**INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE**

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @W 21050

| | | |
|---|---------------------|------------------|
| REMISE DES PIÈCES | | Réservé à l'INPI |
| DATE | 14 OCT 2003 | |
| LIEU | 38 INPI GRENOBLE | |
| N° D'ENREGISTREMENT | 0311998 | |
| NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI | | |
| DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI | 14 OCT. 2003 | |
| Vos références pour ce dossier PA1794FR (facultatif) | | |

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Cabinet Hecké
World Trade Center - Europole
5, place Robert Schuman
BP 1537
38025 Grenoble Cedex 1

| | | |
|--|--|--|
| Confirmation d'un dépôt par télécopie | | <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie |
| 2 NATURE DE LA DEMANDE | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Demande de brevet <input type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité | | |
| <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> | | |
| <input type="checkbox"/> Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> | | |
| <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____ | | |
| 3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) | | |
| Microbatterie dont au moins une électrode et l'électrolyte comportent chacun le groupement [XY₁Y₂Y₃Y₄] et procédé de fabrication d'une telle microbatterie. | | |

| | | |
|--|----------------------|---|
| 4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE | | Pays ou organisation Date _____ N° _____ Pays ou organisation Date _____ N° _____ Pays ou organisation Date _____ N° _____ |
| <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | | |
| 5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases) | | <input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique |
| Nom ou dénomination sociale | | Commissariat à l'Energie Atomique |
| Prénoms | | Etablissement Public de Caractère scientifique, technique et industriel |
| Forme juridique | | |
| N° SIREN | | |
| Code APE-NAF | | |
| Domicile ou siège | Rue | 31- 33 rue de la Fédération |
| | Code postal et ville | 75752 Paris |
| | Pays | |
| Nationalité | | française |
| N° de téléphone (facultatif) | | N° de télécopie (facultatif) |
| Adresse électronique (facultatif) | | |
| <input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | | |

Remplir impérativement la 2^e page

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉREQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

| | | |
|--|-----------------------|---|
| REMISE DES PIÈCES | | Réervé à l'INPI |
| DATE | 14 OCT 2003 | |
| LIEU | 38 INPI GRENOBLE | |
| N° D'ENREGISTREMENT | 0311998 | |
| NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI | | PA1794FR |
| DB 540 W / 210502 | | |
| 3 MANDATAIRE (s'il y a lieu) | | |
| Nom Hecké Prénom Gérard Cabinet ou Société Cabinet Hecké (S.A.) N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel | | |
| Adresse | Rue | Jouvray Marie-Andrée |
| | Code postal et ville | 38025 Grenoble Cedex |
| | Pays | France |
| N ° de téléphone (facultatif) | 04 76 84 95 45 | |
| N ° de télécopie (facultatif) | 04 76 84 95 48 | |
| Adresse électronique (facultatif) | hecke@dial.oleane.com | |
| 7 INVENTEUR(S) | | |
| Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s) | | |
| 8 RAPPORT DE RECHERCHE | | |
| Établissement immédiat ou établissement différé <input checked="" type="checkbox"/> Paiement échelonné de la redevance (en deux versements) <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> | | |
| Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non | | |
| 9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES | | |
| Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG | | |
| 10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS | | |
| <input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences | | |
| Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe | | |
| Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes | | |
| 11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) | | Gérard Hecké CPI 95-1201 Marie-Andrée Jouvray CPI 01-0410 |
| | | VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  |

Microbatterie dont au moins une électrode et l'électrolyte comportent chacun le groupement [XY₁Y₂Y₃Y₄] et procédé de fabrication d'une telle microbatterie.

5

Domaine technique de l'invention

L'invention concerne une microbatterie comportant, sous forme de couches minces, au moins des première et seconde électrodes entre lesquelles est 10 disposé un électrolyte solide.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une telle microbatterie.

15

Etat de la technique

Parmi les microbatteries connues, certaines reposent sur le principe d'insertion et de désinsertion d'un ion de métal alcalin tel que Li⁺ dans l'électrode positive.

20 Le comportement électrochimique de telles microbatteries dépend fortement des matériaux constituant les éléments actifs de la microbatterie, c'est-à-dire des électrodes positive et négative et de l'électrolyte disposé entre les deux électrodes.

Dans le cas des microbatteries au lithium, l'électrode négative aussi appelée anode est génératrice d'ions Li^+ et elle est, le plus souvent, sous la forme d'une couche mince en lithium métallique, déposée par évaporation thermique, ou en un alliage métallique à base de lithium ou bien en un composé d'insertion du lithium tel que $\text{SiSn}_{0,9}\text{ON}_{1,9}$ également appelé SiTON, SnN_x , InN_x , SnO_2 .

L'électrode positive aussi appelée cathode est constituée par au moins un matériau capable d'insérer dans sa structure un certain nombre de cations Li^+ . Ainsi, les matériaux tels que LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , CuS , CuS_2 , WO_yS_z , TiO_yS_z , V_2O_5 , V_3O_8 ainsi que les formes lithiées des oxydes de vanadium et des sulfures métalliques sont connus pour avoir une capacité d'insertion d'ions Li^+ élevées et ils sont donc fréquemment utilisés pour former l'électrode positive. Toutefois, pour certains matériaux, un recuit thermique est parfois nécessaire de manière à augmenter la cristallisation de la couche mince déposée et pour 15 augmenter son potentiel d'insertion des ions Li^+ .

L'électrolyte qui doit être un bon conducteur ionique et un isolant électronique est généralement constitué par un matériau vitreux à base d'oxyde de bore, d'oxyde de lithium ou de sels de lithium ou bien à base de phosphate tels que $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$ plus connu sous le nom de LiPON, $\text{Li}_{2,9}\text{Si}_{0,45}\text{PO}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ également 20 appelé LiSiPON.

De telles microbatteries au lithium sont, cependant, connues pour avoir une résistance électrique élevée. Ainsi dans l'article "Preferred orientation of polycrystalline LiCoO₂ films" (Journal of Electrochemical Society, 147 (1), 59-70, 2000), J.B. Bates et al. indique qu'une batterie comportant une électrode positive en LiCoO₂ et un électrolyte solide en Li₃PO₄ présente une résistance élevée essentiellement due à l'électrolyte et l'interface électrolyte-électrode positive.

10 **Objet de l'invention**

L'invention a pour but de réaliser une microbatterie présentant un rendement de stockage de l'énergie élevé et une résistance électrique modérée.

15 Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que la première électrode et l'électrolyte comportent chacun au moins un groupement de type [XY₁Y₂Y₃Y₄], où X se situe dans un tétraèdre dont les sommets sont respectivement formés par les éléments chimiques Y₁, Y₂, Y₃ et Y₄, l'élément chimique X étant choisi parmi le phosphore, le bore, le silicium, le soufre, le molybdène, le vanadium et
20 le germanium et les éléments chimiques Y₁, Y₂, Y₃ et Y₄ étant choisis parmi le soufre, l'oxygène, le fluor et le chlore.

Selon un développement de l'invention, l'électrolyte comporte un ion de métal alcalin A choisi parmi le lithium et le sodium.

Selon un mode particulier de réalisation, la première électrode comporte l'ion de métal alcalin A, un mélange d'ions métalliques T comprenant au moins un ion de métal de transition choisi parmi le titane, le vanadium, le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le fer, le cuivre, le niobium, le molybdène et le tungstène et un élément chimique B choisi parmi le soufre, l'oxygène, le fluor et le chlore, de manière à former, avec le groupement $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$, un composé de type $A_{x1}T_{y1}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z1}B_{w1}$, avec x_1 et $w_1 \geq 0$ et y_1 et $z_1 > 0$, un élément chimique E choisi parmi les métaux et le carbone étant dispersé dans le composé.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la seconde électrode comporte au moins un groupement de type $[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]$, où X' se situe dans un tétraèdre dont les sommets sont respectivement formés par les éléments chimiques Y'_1, Y'_2, Y'_3 et Y'_4, l'élément chimique X' étant choisi parmi le phosphore, le bore, le silicium, le soufre, le molybdène, le vanadium et le molybdène et les éléments chimiques Y'_1, Y'_2, Y'_3 et Y'_4 étant choisis parmi le soufre, l'oxygène, le fluor et le chlore.

20

Plus particulièrement, la seconde électrode comporte l'ion de métal alcalin A, un mélange d'ions métalliques T' comprenant au moins un ion de métal de transition choisi parmi le titane, le vanadium, le chrome, le cobalt, le nickel, le

manganèse, le fer, le cuivre, le niobium, le molybdène et le tungstène et un élément chimique B' choisi parmi le soufre, l'oxygène, le fluor et le chlore, de manière à former, avec le groupement $[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]$, un composé de type $A_{x_2}T'_{y_2}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z_2}B'_{w_2}$, avec $x_2 \geq 0$ et y_2 et $z_2 > 0$, un élément chimique 5 E' choisi parmi les métaux et le carbone étant dispersé dans le composé, de sorte que les première et seconde électrodes aient des potentiels d'intercalation de l'ion de métal alcalin A différents.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une telle 10 microbatterie facile à mettre en œuvre avec, de préférence, les techniques de dépôt de couches minces sous vide, utilisées dans le domaine de la microtechnologie.

Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que le procédé consiste à déposer 15 successivement sur un substrat :

- une première couche mince formant la seconde électrode au moyen d'une première cible de pulvérisation comportant au moins le composé de type $A_{x_2}T'_{y_2}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z_2}B'_{w_2}$ et l'élément chimique E',
- une seconde couche mince formant l'électrolyte (4) au moyen d'une seconde 20 cible de pulvérisation comprenant au moins le groupement de type $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$,
- et une troisième couche mince formant la première électrode au moyen d'une troisième cible de pulvérisation comportant au moins le groupement de type $A_{x_1}T'_{y_1}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z_1}B'_{w_1}$ et l'élément chimique E.

Description sommaire des dessins

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

La figure 1 représente, en coupe, un premier mode de réalisation d'une microbatterie selon l'invention.

La figure 2 représente, en coupe, un second mode de réalisation d'une microbatterie selon l'invention.

Description de modes particuliers de réalisation.

Comme illustrée à la figure 1, une microbatterie 1 comporte un substrat 1a sur lequel est disposé des premier et second collecteurs 2 et 6 métalliques. Les collecteurs de courant sont, par exemple en platine, en chrome, en or ou en titane et ils ont, de préférence, une épaisseur comprise entre 0,1µm et 0,3µm.

Le premier collecteur de courant 2 est totalement recouvert par une électrode formant la cathode 3 de sorte que celle-ci entoure le premier collecteur de courant 2 et une couche mince formant l'électrolyte 4 est déposée de manière à recouvrir la cathode 3, la partie du substrat 1a séparant les premier et second

collecteurs de courant 2 et 6 et une partie du second collecteur 6. Une autre électrode formant l'anode 5 est disposée de manière à être en contact avec le substrat 1a, l'électrolyte 4 et la partie libre du second collecteur de courant 6. L'anode et la cathode ont, de préférence, chacune une épaisseur comprise entre 0,1 μ m et 15 μ m.

Au moins une des deux électrodes et l'électrolyte 4 comportent chacun un groupement de type [XY₁Y₂Y₃Y₄], où X se situe dans un tétraèdre dont les sommets sont respectivement formés par les éléments chimiques Y₁, Y₂, Y₃ et Y₄. L'élément chimique X est choisi parmi le phosphore, le bore, le silicium, le soufre, le molybdène, le vanadium et le germanium et les éléments chimiques Y₁, Y₂, Y₃ et Y₄ sont choisis parmi le soufre, l'oxygène, le fluor et le chlore. Les éléments Y₁, Y₂, Y₃ et Y₄ peuvent être identiques et au moins un de ces éléments peut former un sommet commun à deux tétraèdres, de manière à former un composé condensé.

Le fait qu'au moins une des deux électrodes et l'électrolyte comportent chacun un groupement commun permet, notamment, de créer un certain continuum ou une certaine homogénéité dans la composition chimique des couches minces superposées. L'interface entre l'électrode et l'électrolyte a alors une faible résistance électrique par rapport à des couches minces de compositions chimiques et de structures différentes. Ceci permet, notamment, de réduire la

résistance électrique totale de la microbatterie et d'améliorer son rendement de stockage de l'énergie.

L'électrolyte solide 4 comporte, de préférence, un ion de métal alcalin A choisi parmi le lithium et le sodium. Il comporte, alors, au moins un composé de type $AXY_1Y_2Y_3Y_4$ et il a, de préférence, une épaisseur comprise entre $0,5\mu m$ et $1,5\mu m$. A titre d'exemple, l'électrolyte 4 peut, par exemple, comporter du phosphate de lithium (Li_3PO_4). L'électrolyte 4 peut également être constitué par un mélange de composés parmi lesquels un composé de type $AXY_1Y_2Y_3Y_4$.

Ainsi, l'électrolyte 4 peut être constitué par un mélange de Li_3PO_4 avec un composé comportant du lithium tel que Li_2SiO_3 ou Li_4SiO_4 ou Li_2S ou avec un composé comportant du silicium tel que SiS_2 . Il peut également comporter de l'azote, qui se substitue partiellement à un élément Y_1 , Y_2 , Y_3 , ou Y_4 du groupe [XY₁Y₂Y₃Y₄], formant, par exemple dans le cas d'un électrolyte en Li_3PO_4 , $Li_xPO_yN_z$, l'azote apportant à l'électrolyte une bonne conductivité ionique.

Lorsque l'électrolyte comporte un ion de métal alcalin A, l'électrode formant la cathode 3 est, de préférence, destinée à l'insertion et à la désinsertion de l'ion de métal alcalin A tandis que l'électrode formant l'anode 5 est, de préférence, destinée à fournir l'ion de métal alcalin. L'anode et la cathode ont des potentiels d'intercalation de l'ion de métal alcalin A différents.

Dans un mode particulier de réalisation, l'électrode formant l'anode 5 comporte le groupement de type $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$. Elle comporte également l'ion de métal alcalin A contenu dans l'électrolyte 4, un mélange d'ions métalliques T, un élément chimique B choisi parmi le soufre, l'oxygène, le fluor et le chlore et un élément chimique E. Le mélange d'ions métalliques T comprend au moins un ion de métal de transition choisi parmi le titane, le vanadium, le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le fer, le cuivre, le niobium, le molybdène et le tungstène Ainsi, l'électrode comporte un composé de type $A_{x_1}T_{y_1}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z_1}B_{w_1}$, avec x_1 et $w_1 \geq 0$ et y_1 et $z_1 > 0$, un élément chimique E choisi parmi les métaux et le carbone étant dispersé dans le composé. A titre d'exemple, dans le cas d'un électrolyte en Li_3PO_4 , l'anode peut, par exemple être constituée par $LiFePO_4$ dans lequel est dispersé du platine (aussi noté $LiFePO_4, Pt$). Le matériau $LiFePO_4, Pt$ de l'électrode négative peut être avantageusement remplacé par $LiFe_{0,67}PO_4, Au$.

15

La cathode 3 peut être constituée par tout type de matériaux connus pour être utilisés comme cathode dans ce type de microbatterie. Elle peut, par exemple, être constituée par le métal alcalin A ou un alliage du métal alcalin A ou par un matériau apte à s'allier avec le métal alcalin A, tel que du silicium, du carbone ou de l'étain ou bien elle peut être constituée par un chalcogénure mixte comprenant un métal de transition.

Elle peut également être constituée par au moins un groupement de type [X'Y₁'Y₂'Y₃'Y₄'], où X' se situe dans un tétraèdre dont les sommets sont respectivement formés par les éléments chimiques Y₁', Y₂', Y₃' et Y₄', l'élément chimique X' étant choisi parmi le phosphore, le bore, le silicium, le soufre, le molybdène, le vanadium et le molybdène et les éléments chimiques Y₁', Y₂', Y₃' et Y₄' étant choisis parmi le soufre, l'oxygène, le fluor et le chlore. Ainsi, plus particulièrement, la cathode comporte également l'ion de métal alcalin A, un mélange d'ions métalliques T' comprenant au moins un ion de métal de transition choisi parmi le titane, le vanadium, le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le fer, le cuivre, le niobium, le molybdène et le tungstène et un élément chimique B' choisi parmi le soufre, l'oxygène, le fluor et le chlore. Elle comporte alors un composé de type A_{x2}T'_{y2}[X'Y₁'Y₂'Y₃'Y₄']_{z2}B'_{w2}, avec x₂ et w₂ ≥ 0 et y₂ et z₂ > 0, un élément chimique E' choisi parmi les métaux et le carbone étant dispersé dans le composé.

15

Les éléments T et T' peuvent être identiques ainsi que les éléments E et E' qui sont destinés à assurer une bonne conductivité électronique dans les électrodes. De même, les éléments X', Y₁', Y₂', Y₃', Y₄' peuvent être identiques aux éléments X, Y₁, Y₂, Y₃, Y₄. Dans ce cas, il existe également un continuum dans la composition chimique de l'électrolyte et de la cathode, ce qui réduit encore la résistance électrique totale de la microbatterie et améliore le rendement de stockage de l'énergie.

L'anode et la cathode ont toujours des potentiels d'intercalation de l'ion de métal alcalin A différents. Ainsi, soit les métaux de transition T et T' sont différents et, dans ce premier cas, ils ont des niveaux de Fermi différents, soit les métaux de transition T et T' sont identiques, et, dans ce second cas, le métal de transition est associé différemment au groupe $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$ dans les deux matériaux, c'est-
5 à-dire que y_1 et y_2 sont différents. De même, pour conserver un continuum dans la composition chimique de la microbatterie, l'électrolyte peut comporter les groupements $[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]$ et $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$, dans le cas où les éléments X', Y'_1, Y'_2, Y'_3, Y'_4 seraient respectivement différents des éléments X, Y_1, Y_2, Y_3, Y_4.

10

A titre d'exemple, dans une microbatterie selon la figure 1, l'anode 5 est constituée par du LiFePO₄ dans lequel est inséré du platine (aussi noté LiFePO₄,Pt), la cathode 3 est en LiCoPO₄ dans lequel est inséré du platine (aussi noté LiCoPO₄,Pt), et l'électrolyte 4 est en Li₃PO₄.

15

Une telle microbatterie, telle que celle représentée à la figure 1, est, de préférence, réalisée en déposant successivement sur le substrat qui peut être, par exemple en silicium :

- une première couche mince formant la cathode 3, au moyen d'une première
20 cible de pulvérisation comportant au moins le composé de type $A_{x2}T'_{y2}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z2}B'_{w2}$, et l'élément chimique E'.

- une seconde couche mince formant l'électrolyte 4 au moyen d'une seconde cible de pulvérisation comprenant au moins le groupement de type $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$, et pouvant être déposé en présence d'azote gazeux,

- et une troisième couche mince formant l'anode 5, au moyen d'une troisième cible de pulvérisation comportant au moins le groupement de type $A_{x1}T_{y1}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z1}B_{w1}$ et l'élément chimique E,

Les premier et second collecteurs de courant 2 et 6 sont, de préférence, déposés sur le substrat 1a, par pulvérisation cathodique, avant le dépôt de la cathode 3.

10

Dans une variante de réalisation représentée à la figure 2, une couche mince intermédiaire 7 comportant les constituants respectifs de la cathode 3 et de l'électrolyte 4 est disposée entre la cathode 3 et l'électrolyte 4 de manière à recouvrir totalement la cathode 3. Les concentrations en constituants de la cathode 3 et en constituants de l'électrolyte 4 varient respectivement de 0 à 1 et de 1 à 0, de l'électrolyte vers la cathode. Ainsi, la première couche mince 7 comporte des premier et second gradients de concentration, respectivement en constituants de la cathode et en constituant de l'électrolyte, les premier et second gradients étant respectivement décroissant et croissant de l'électrolyte vers la cathode.

De la même manière, la microbatterie représentée à la figure 2 comporte une couche mince intermédiaire 8 supplémentaire comportant les constituants

respectifs de l'anode 5 et de l'électrolyte. Elle est disposée entre l'anode 5 et l'électrolyte 4, les concentrations en constituants de l'anode et de l'électrolyte variant respectivement de 0 à 1 et de 1 à 0, de l'électrolyte vers l'anode. A titre d'exemple, pour un électrolyte en Li_3PO_4 , une anode en LiFePO_4 , Pt et une cathode en LiCoPO_4 , Pt, la couche mince intermédiaire 7 comporte le composé 5 Li_3PO_4 et le composé LiCoPO_4 , Pt tandis que la couche mince intermédiaire 8 supplémentaire comporte le composé Li_3PO_4 et le composé LiFePO_4 , Pt.

Le fait de disposer, entre une électrode et l'électrolyte, une couche mince 10 intermédiaire comportant les mêmes constituants que l'électrode et l'électrolyte permet de diminuer le gradient de concentration en groupement $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$ pour l'anode et en groupement $[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]$ pour la cathode, dans l'ensemble 15 de l'empilement électrode-électrolyte-électrode et donc de diminuer la résistance électrique aux interfaces ce qui réduit la résistance électrique totale de la microbatterie.

Pour réaliser une microbatterie telle que celle représentée à la figure 2, la 20 couche mince intermédiaire 7 est déposée sur la cathode au moyen des première et seconde cibles de pulvérisation, avant le dépôt de l'électrolyte. Un gradient de puissance de pulvérisation pour les deux cibles peut être employé de manière à obtenir un gradient de concentration en constituants de la cathode et de l'électrolyte dans la couche intermédiaire ou bien les cibles de pulvérisation peuvent être pulvérisées par une alternance d'éclairs très rapides.

De la même manière, la couche mince intermédiaire 8 supplémentaire est déposée sur l'électrolyte au moyen des seconde et troisième cibles de pulvérisation, avant le dépôt de la première électrode.

- 5 De plus, lors du dépôt des couches minces, sur le substrat, celui-ci peut être animé d'un mouvement de rotation le faisant passer alternativement devant chacune des cibles, le temps de séjour devant chaque cible variant en fonction de l'épaisseur de la couche mince à déposer.
- 10 Ainsi, à titre d'exemple, une microbatterie est réalisée par une technique de dépôt de couches minces sous vide dite dépôt par pulvérisation magnétron radiofréquence, sur un substrat en silicium ayant une surface de 1cm². Ainsi, le premier collecteur 2 en platine est déposé sur le substrat à travers un masque puis la cathode 3 est formée avec une première cible de pulvérisation comportant 99% de LiCoPO₄ et 1% de platine. Une couche mince intermédiaire 7 est ensuite déposée sur la cathode, respectivement au moyen de la première cible et d'une seconde cible constituée par Li₃PO₄. Sur la couche mince intermédiaire 7, l'électrolyte 4 est formé au moyen de la seconde cible, de préférence, en présence d'azote gazeux et il a une épaisseur de 1µm.
- 15
- 20 Puis, une couche mince intermédiaire 7 supplémentaire est déposée sur l'électrolyte 4, au moyen d'une troisième cible comportant 99% de FePO₄ et 1% de platine et de la deuxième cible. L'anode 5 est alors déposée sur la couche

mince intermédiaire supplémentaire 8 grâce à la troisième cible. La cathode et l'anode ont chacune une épaisseur de 1,5 μ m. Une telle microbatterie délivre une tension de 1,4V.

5 Un tel procédé de fabrication permet non seulement d'obtenir une microbatterie ayant une composition chimique relativement homogène, mais également de mettre en œuvre des techniques de dépôt de couches minces utilisées dans le domaine de la microtechnologie, et notamment par pulvérisation cathodique. Ainsi, une telle microbatterie peut être intégrée dans des microsystèmes tels
10 que les cartes à puce ou les étiquettes intelligentes. Une telle microbatterie présente également l'avantage de ne pas utiliser d'électrode négative en lithium métallique. En effet, le métal alcalin est généralement déposé par évaporation thermique ce qui impose un retournement du substrat qui pourrait endommager la microbatterie. L'épaisseur totale de la batterie peut varier entre 0,3 et 0,30 μ m,
15 une faible épaisseur permettant de supporter de fortes densités de courant à une faible capacité tandis qu'une épaisseur élevée permet une forte capacité à faible courant.

L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus. Ainsi,
20 dans le procédé de fabrication d'une microbatterie selon l'invention, les dépôts de l'anode et de la cathode peuvent être inversés. De plus, le dépôt des couches minces peut également être réalisé par une technique de dépôt de co-

pulvérisation aussi appelée "co-sputtering", en faisant varier dans le temps, la puissance imposée à chaque cible.

Revendications

1. Microbatterie comportant, sous forme de couches minces, au moins des 5 premières et seconde électrodes (3, 5) entre lesquelles est disposé un électrolyte solide (4), microbatterie (1) caractérisée en ce que la première électrode (5) et l'électrolyte (4) comportent chacun au moins un groupement de type $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$, où X se situe dans un tétraèdre dont les sommets sont respectivement formés par les éléments chimiques Y_1, Y_2, Y_3 et Y_4 , l'élément chimique X étant choisi parmi le phosphore, le bore, le silicium, le soufre, le molybdène, le vanadium et le germanium et les éléments chimiques Y_1, Y_2, Y_3 et Y_4 étant choisis parmi le soufre, l'oxygène, le fluor et le chlore.
10
2. Microbatterie selon la revendication 1, caractérisée en ce que les éléments chimiques Y_1, Y_2, Y_3 et Y_4 sont identiques.
15
3. Microbatterie selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'au moins un élément chimique choisi parmi Y_1, Y_2, Y_3 et Y_4 forme un sommet commun à deux tétraèdres.
20
4. Microbatterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'électrolyte (4) comporte de l'azote.

5. Microbatterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'électrolyte (4) comporte un ion de métal alcalin A choisi parmi le lithium et le sodium.

5 6. Microbatterie selon la revendication 5, caractérisée en ce que la première électrode (5) comporte l'ion de métal alcalin A, un mélange d'ions métalliques T comprenant au moins un ion de métal de transition choisi parmi le titane, le vanadium, le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le fer, le cuivre, le niobium, le molybdène et le tungstène et un élément chimique B choisi parmi le soufre, l'oxygène, le fluor et le chlore, de manière à former, avec le groupement $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$, un composé de type $A_{x_1}T_{y_1}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z_1}B_{w_1}$,..avec x_1 et $w_1 \geq 0$ et y_1 et $z_1 > 0$, un élément chimique E choisi parmi les métaux et le carbone étant dispersé dans le composé.

10 7. Microbatterie selon la revendication 6, caractérisée en ce que la seconde électrode (3) comporte au moins un groupement de type $[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]$, où X' se situe dans un tétraèdre dont les sommets sont respectivement formés par les éléments chimiques Y'_1 , Y'_2 , Y'_3 et Y'_4 , l'élément chimique X' étant choisi parmi le phosphore, le bore, le silicium, le soufre, le molybdène, le vanadium et le molybdène et les éléments chimiques Y'_1 , Y'_2 , Y'_3 et Y'_4 étant choisis parmi le soufre, l'oxygène, le fluor et le chlore.

8. Microbatterie selon la revendication 7, caractérisée en ce que la seconde électrode (3) comporte l'ion de métal alcalin A, un mélange d'ions métalliques T' comprenant au moins un ion de métal de transition choisi parmi le titane, le vanadium, le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le fer, le cuivre, le niobium, le molybdène et le tungstène et un élément chimique B' choisi parmi le soufre, l'oxygène, le fluor et le chlore, de manière à former, avec le groupement [X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4], un composé de type $A_{x_2}T'_{y_2}[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]_{z_2}B'_{w_2}$, avec x_2 et $w_2 \geq 0$ et y_2 et $z_2 > 0$, un élément chimique E' choisi parmi les métaux et le carbone étant dispersé dans le composé, de sorte que les première et seconde électrodes (5, 3) aient des potentiels d'intercalation de l'ion de métal alcalin A différents.

9. Microbatterie selon la revendication 8, caractérisée en ce que T et T' sont identiques.

10. Microbatterie selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisée en ce que E et E' sont identiques.

11. Microbatterie selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée en ce que l'électrolyte (4) comporte les groupements [XY₁Y₂Y₃Y₄] et [X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4].

12. Microbatterie selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée en ce que les éléments X', Y'₁, Y'₂, Y'₃ et Y'₄ sont respectivement identiques aux éléments X, Y₁, Y₂, Y₃ et Y₄.

5 13. Microbatterie selon la revendication 6, caractérisée en ce que la seconde électrode (3) est constituée par le métal alcalin A ou un alliage du métal alcalin A.

10 14. Microbatterie selon la revendication 6, caractérisée en ce que la seconde électrode (3) est constituée par un matériau apte à s'allier avec le métal alcalin A.

15 15. Microbatterie selon la revendication 6, caractérisée en ce que le matériau apte à s'allier avec le métal alcalin A est en silicium, en carbone ou en étain.

16. Microbatterie selon la revendication 6, caractérisée en ce que la seconde électrode (3) est constituée par un chalcogénure mixte comportant un métal de transition.

20 17. Microbatterie selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, caractérisée en ce qu'une première couche mince intermédiaire (8) comportant les constituants respectifs de la première électrode (5) et de l'électrolyte (4) est disposée entre la première électrode (5) et l'électrolyte (4), les concentrations

en constituants de la première électrode (5) et en constituants de l'électrolyte (4) variant respectivement de 0 à 1 et de 1 à 0, de l'électrolyte (4) vers la première électrode (5).

5 18. Microbatterie selon la revendication 17, caractérisée en ce qu'une seconde couche mince intermédiaire (7) comportant les constituants respectifs de la seconde électrode (3) et de l'électrolyte (4) est disposée entre la seconde électrode (3) et l'électrolyte (4), les concentrations en constituants de la seconde électrode (3) et de l'électrolyte (4) variant respectivement de 0 à 1 et de 1 à 0, de l'électrolyte (4) vers la seconde électrode (3).

10 19. Procédé de fabrication d'une microbatterie (1) selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer successivement sur un substrat (1a):
- une première couche mince formant la seconde électrode (3) au moyen d'une première cible de pulvérisation comportant au moins le composé de type
15 $A_{x2}T'_{y2}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z2}B'_{w2}$, et l'élément chimique E',
- une seconde couche mince formant l'électrolyte (4) au moyen d'une seconde cible de pulvérisation comprenant au moins le groupement de type [XY₁Y₂Y₃Y₄],
- et une troisième couche mince formant la première électrode (5) au moyen 20 d'une troisième cible de pulvérisation comportant au moins le groupement de type $A_{x1}T'_{y1}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z1}B_{w1}$ et l'élément chimique E.

20. Procédé de fabrication d'une microbatterie selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'une première couche mince intermédiaire (7) est déposée sur la seconde électrode (3) au moyen des première et seconde cibles de pulvérisation, avant le dépôt de l'électrolyte (4).

5

21. Procédé de fabrication d'une microbatterie selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'une seconde couche mince intermédiaire (8) est déposée sur l'électrolyte (4) au moyen des seconde et troisième cibles de pulvérisation, avant le dépôt de la première électrode (5).

10

22. Procédé de fabrication d'une microbatterie selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que l'électrolyte (4) est déposé en présence d'azote gazeux.

15 23. Procédé de fabrication d'une microbatterie selon l'une quelconque des revendications 19 à 22, caractérisé en ce que des premier et second collecteurs de courant (2, 6) sont déposés sur le substrat (1a), par pulvérisation cathodique, avant le dépôt de la seconde électrode (3).

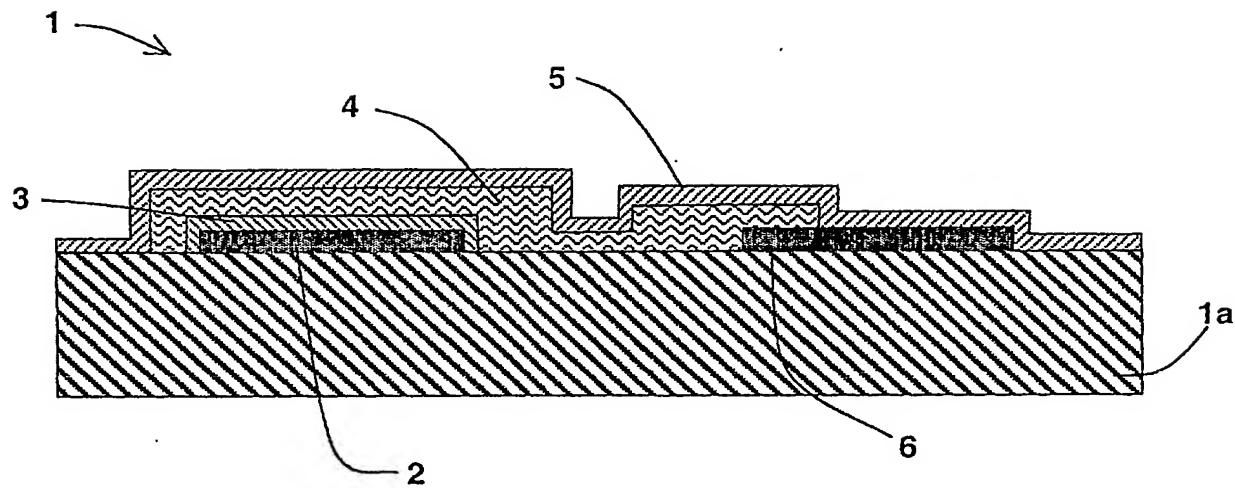


Fig. 1

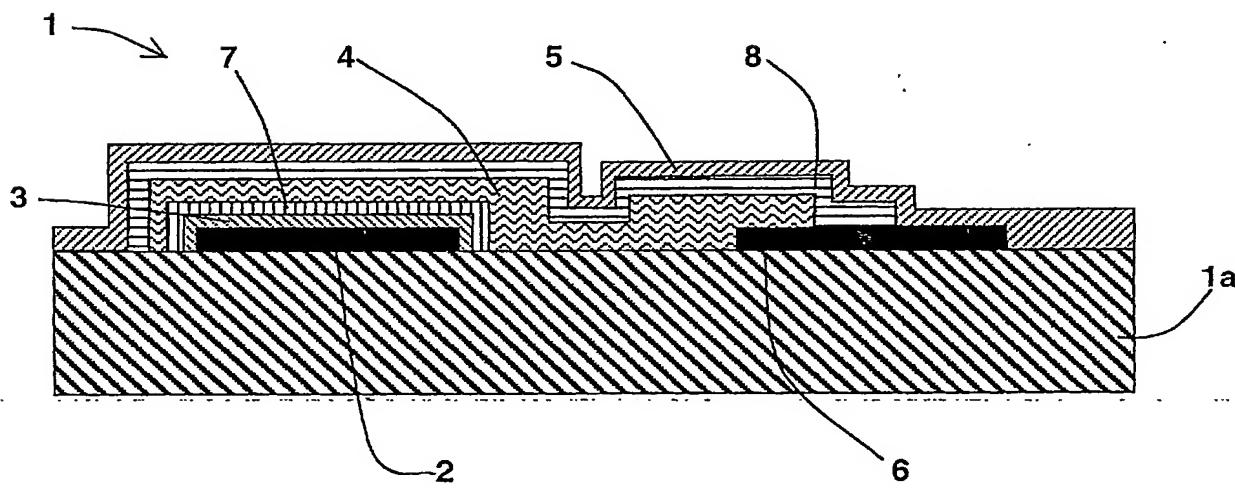
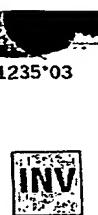


Fig. 2

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1 / 1

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 G W / 270501

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
 75800 Paris Cedex 08
 Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

Vos références pour ce dossier (facultatif)

PA1794FR

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

0311998

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Microbatterie dont au moins une électrode et l'électrolyte comportent chacun le groupement [XY₁Y₂Y₃Y₄] et procédé de fabrication d'une telle microbatterie.

LE(S) DEMANDEUR(S) :

Commissariat à l'Energie Atomique

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

| | | |
|----------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | Nom | Salot |
| | Prénoms | Raphaël |
| Adresse | Rue | Lot Verduret 259, Route du Mas |
| | Code postal et ville | 38250 Lans en Vercors |
| | Société d'appartenance (facultatif) | |
| 2 | Nom | Le Cras |
| | Prénoms | Frédéric |
| Adresse | Rue | Combe Bougey |
| | Code postal et ville | 38470 Notre Dame de l'Osier |
| | Société d'appartenance (facultatif) | |
| 3 | Nom | Roche |
| | Prénoms | Stéphanie |
| Adresse | Rue | 58 rue Général Ferrié |
| | Code postal et ville | 38100 Grenoble |
| | Société d'appartenance (facultatif) | |

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivie du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)

DU (DES) DEMANDEUR(S)

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

Gérard Hecké
CPI 95-1201Marie-Andrée Jouvray
CPI 01-0410

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.